

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-216344  
(43)Date of publication of application : 10.08.1999

---

(51)Int.CI. B01D 71/64

---

(21)Application number : 10-035451 (71)Applicant : NOK CORP  
(22)Date of filing : 02.02.1998 (72)Inventor : UDA TORU

---

**(54) MANUFACTURE OF POLYAMIDE-IMIDE SEPARATION MEMBRANE**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacture of a polyamide-imide separation membrane having an excellent fractioning performance by a method wherein an average pore diameter of a membrane surface and its numerical aperture are enabled to be freely set while a solvent resistance and a high water permeability are maintained.

**SOLUTION:** A membrane shaped product is formed from a homogeneous solution wherein a polyamide-imide and a non-water-soluble additive having a compatibility with the polyamide-imide are dissolved in their good solvent, and a poor solvent is further added within a range in which separation of a phase is not generated. After heat treating the membrane shaped product in a temperature condition at about 300 to 480° C, the non-water-soluble additive is extracted by a soluble solvent for the non-water-soluble additive.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 29.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3369950

[Date of registration] 15.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-216344

(43)公開日 平成11年(1999)8月10日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 0 1 D 71/64

識別記号

F I

B 0 1 D 71/64

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平10-35451

(22)出願日 平成10年(1998)2月2日

(71)出願人 000004385

エヌオーケー株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72)発明者 宇田 哲

茨城県つくば市和台25番地エヌオーケー株  
式会社内

(74)代理人 弁理士 世良 和信 (外2名)

(54)【発明の名称】 ポリアミドイミド分離膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】 耐溶剤性及び高い水透過性を維持しつつ膜表面の平均孔径及び開孔率を自由に設定可能とすることにより、優れた分離性能を有するポリアミドイミド分離膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリアミドイミド及びポリアミドイミドと相溶性を有する非水溶性添加剤をそれらの良溶媒に溶解させ、さらに貧溶媒を相分離の生じない範囲で添加した均一溶液から膜状物を成膜し、前記膜状物を約300～480℃の温度条件下で熱処理した後、非水溶性添加剤の可溶性溶剤で非水溶性添加剤の抽出を行なう。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリアミドイミド及びポリアミドイミドと相溶性を有する非水溶性添加剤をそれらの良溶媒に溶解させ、さらに貧溶媒を相分離の生じない範囲で添加した均一溶液から膜状物を成膜し、前記膜状物を約300～480℃の温度条件下で熱処理した後、非水溶性添加剤の可溶性溶剤で非水溶性添加剤の抽出を行なうことを特徴とするポリアミドイミド分離膜の製造方法。

【請求項2】ポリアミドイミド及びポリエーテルイミドをそれらの良溶媒に溶解させ、さらに貧溶媒を相分離の生じない範囲で添加した均一溶液から膜状物を成膜し、前記膜状物を約300～480℃の温度条件下で熱処理した後、ポリエーテルイミドの可溶性溶剤でポリエーテルイミドの抽出を行なうことを特徴とするポリアミドイミド分離膜の製造方法。

【請求項3】ポリアミドイミド5～8重量%及びポリエーテルイミド8～12重量%となるようにそれらの良溶媒に溶解させ、さらに貧溶媒を0.01～0.8重量%で添加した均一溶液から膜状物を成膜し、前記膜状物を約300～480℃の温度条件下で熱処理した後、ポリエーテルイミドの可溶性溶剤でポリエーテルイミドの抽出を行なうことを特徴とするポリアミドイミド分離膜の製造方法。

【請求項4】分離膜の平均孔径及び表面開口率を前記貧溶媒の添加量に応じて設定することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のポリアミドイミド分離膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアミドイミド分離膜の製造方法に関する。更に詳しくは分離膜の表面開口率を所定の範囲で設定可能とする製造方法である。

## 【0002】

【従来の技術】ポリアミドイミドをその良溶媒に溶解させて得られる均一溶液を基盤上に流延し、これを凝固浴中に浸漬することによって得られる膜は、精密filtration膜、限外濾過膜などの分離膜としての性能を有する。

【0003】さらにこの分離膜に対して加熱処理をすることにより、著しく耐溶剤性能および膜強度が向上する。しかしこ時の膜は、水透過性の点では全く満足されないものしか得られない。

【0004】そこで、水透過性にすぐれた耐溶剤性分離膜の製造方法として、ポリアミドイミドおよびそれと相溶性を有する非水溶性添加剤が溶解した均一溶液から調製した膜状物を熱処理した後、非水溶性添加剤の可溶性溶剤でその抽出を行って分離膜を得る方法が提案されている（本発明と同じ出願人による特願平8-217986号、特願平9-194923号参照）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記の方法により得られた水透過性にすぐれた耐溶剤性分離膜において、さらにこの分離膜の応用／適用範囲を広げることを可能とするために、膜表面の平均孔径ならびに開孔率を所望の値に設定し、分画性能を向上させることが要求されていた。

【0006】本発明は上記従来技術における問題を解決するためになされたもので、その目的とするところは、耐溶剤性及び高い水透過性を維持しつつ膜表面の平均孔径及び開孔率を自由に設定可能とすることにより、優れた分画性能を有するポリアミドイミド分離膜の製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明にあっては、ポリアミドイミド及びポリアミドイミドと相溶性を有する非水溶性添加剤をそれらの良溶媒に溶解させ、さらに貧溶媒を相分離の生じない範囲で添加した均一溶液から膜状物を成膜し、前記膜状物を約300～480℃の温度条件下で熱処理した後、非水溶性添加剤の可溶性溶剤で非水溶性添加剤の抽出を行なうことを特徴とする。

【0008】また、ポリアミドイミド及びポリエーテルイミドをそれらの良溶媒に溶解させ、さらに貧溶媒を相分離の生じない範囲で添加した均一溶液から膜状物を成膜し、前記膜状物を約300～480℃の温度条件下で熱処理した後、ポリエーテルイミドの可溶性溶剤でポリエーテルイミドの抽出を行なうことを特徴とする。

【0009】また、ポリアミドイミド5～8重量%及びポリエーテルイミド8～12重量%となるようにそれらの良溶媒に溶解させ、さらに貧溶媒を0.01～0.8重量%で添加した均一溶液から膜状物を成膜し、前記膜状物を約300～480℃の温度条件下で熱処理した後、ポリエーテルイミドの可溶性溶剤でポリエーテルイミドの抽出を行なうことを特徴とする。

【0010】さらに、分離膜の平均孔径及び表面開口率を前記貧溶媒の添加量に応じて設定することを特徴とすることも好適である。

【0011】このような製造法により、耐溶剤性及び高い水透過性を維持しつつ膜表面の平均孔径及び開孔率を自由に設定可能とすることにより、優れた分画性能を有するポリアミドイミド分離膜が得られる。

## 【0012】

【発明の実施の形態】（実施の形態1）本発明を適用した第1の実施の形態におけるポリアミドイミド分離膜の製造方法を以下に説明する。

【0013】まず、ポリアミドイミド分離膜を成膜するための溶液の組成から説明する。

【0014】ポリアミドイミドとしては、アモコ・ジャ

50 パン製品トーロン4000T（製品名）等の市販品をそ

のまま用いることができる。

【0015】また、ポリアミドイミドと相溶性を有する非水溶性添加剤としては、溶解度パラメーター $\delta$  ( $c a 1^{1/2} \cdot c m^{-3/2}$ ) が 1.0 ~ 1.7 の範囲内のもの、例えばポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート等が用いられる。

【0016】以上の各成分は、これらの共通の良溶媒であるジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、モルホリン、ジオキサン等の有機溶媒、好ましくは非プロトン性極性溶媒中に均一に溶解させた均一溶液に調整される。

【0017】さらに、この均一溶液に少なくとも 1 種の貧溶媒を相分離を生じない範囲で添加させる。

【0018】貧溶媒としては、水、メタノール、エタノール、プロパンオール、ブタノール、アセトン、ポリビニルピロリドン等が、好ましくは水、メタノール、エタノールが挙げられる。この貧溶媒を、均一溶液の重量に対して 0.01% から均一溶液が相分離を生じない範囲で添加する。

【0019】このように調整した均一溶液を基盤上に流延し、これを凝固浴中に浸漬（及び乾燥）することによって成膜する。基盤としては、ガラス板、金属板等が用いられ、また凝固浴としては一般に水が用いられるが、そこに水溶性物質あるいは水溶性溶媒を加えた水溶液であってもよい。

【0020】尚、この成膜工程は上記された方法に限定されるものではなく、遠心流延や中空糸膜を形成するための二重管吐出法等その他の成膜工程を採用することも適宜行なうことができる。

【0021】そして、この膜を約 300 ~ 480 °C、非水溶性添加剤としてポリエーテルイミドを採用した場合には約 300 ~ 340 °C の温度条件で熱処理した後、非水溶性添加剤の可溶性溶剤でそれの抽出を行って耐溶剤性を備えたポリアミドイミド分離膜を製造する。

【0022】可溶性溶剤としては、例えば非水溶性添加剤としてポリエーテルイミドやポリエーテルスルホンが用いられた場合には、クロロホルム、塩化メチレン等による抽出が行なわれる。

【0023】この他に可溶性溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等も用いられる。抽出は、約 20 ~ 50 °C の温度で 2 ~ 100 時間程度膜を可溶性溶剤中に浸漬することにより行なわれる。

【0024】このような方法により、ポリアミドイミド分離膜が得られる。そして、上記したような均一溶液に相分離を生じない範囲で添加される貧溶媒の種類や添加量に応じて、分離膜の平均孔径及び表面開口率を所定範囲で設定することが可能となり、優れた分画性能を有するポリアミドイミド分離膜が得られる。

【0025】（実施の形態 2）次に、第 2 の実施の形態としてより具体的な実施の形態を以下に説明する。

【0026】ポリアミドイミド（アモコ・ジャパン製品、トーロン 4000T）とポリエーテルイミド（G E プラスチック・ジャパン製品ウルテム 1000）とジメチルアセトアミドを重量比率がポリアミドイミド/ポリエーテルイミド/ジメチルアセトイミド = 6.4 重量% / 9.6 重量% / 84.0 重量% となるように混合し、均一溶液とした。

【0027】その後、貧溶媒として水を均一溶液の重量に対して、0.0 ~ 0.8 重量% となるように加えた。ちなみに、水添加量が 0.85 重量% では、均一溶液が白濁化し相分離を生じていることが確認された。

【0028】得られた均一溶液を室温条件下でガラス基板上に流延し、これを水中に浸漬して凝固させ、膜厚約 60  $\mu m$  のポリアミドイミドとポリエーテルイミドの混合膜を得た。

【0029】この混合膜を 320 °C で 3 時間熱処理した後、クロロホルム中に 5 時間浸漬することによりポリエーテルイミドを抽出し、膜厚 40  $\mu m$  のポリアミドイミド分離膜を得た。

【0030】各水添加量において得られたポリアミドイミド分離膜の表面平均孔径、表面の開孔率、ならびに印加圧 1 kg/cm<sup>2</sup> の条件下での全量透過方式によって測定した純水透過係数を表 1 に示す。

【0031】

【表 1】

水添加量 [重量%]	実施例				
	比較例	0. 2	0. 4	0. 6	0. 8
表面平均孔径 [ $\mu\text{m}$ ]	0. 16	0. 18	0. 20	0. 25	0. 35
表面開孔率 [%]	4. 5	4. 8	5. 3	6. 0	8. 5
純水透過係数 [ $\text{ml}/\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{kg}/\text{cm}^2$ ]	34	35	37	40	48

この表によると、膜表面の平均孔径は、貧溶媒としての水の添加量が0では0. 16 ( $\mu\text{m}$ ) であり、水の添加量の増加に応じて平均孔径も増加し、水の添加量が0／8では0. 35 ( $\mu\text{m}$ ) となっている。

【0032】また、同様に表面開孔率も4. 5から8. 5 (%) へと水の添加量の増加に応じて増加している。

【0033】従って、水の添加量を0、0. 2、0. 4、0. 6、0. 8と適宜変化させることにより、目的とする膜表面の平均孔径及び表面開孔率を備えたポリアミドイミド分離膜を得ることが可能となる。

【0034】尚、得られたポリアミドイミド分離膜を室温条件下のジメチルホルムアミド中に100h時間浸漬したが、水添加量に依らず膜形状に全く変化は見られず、引張り試験における破断応力は浸漬前と同様に1. 0 kgf/cm<sup>2</sup> であった。

【0035】これに対して、貧溶媒の添加されていない均一溶液から調製した未加熱状態の混合膜は室温条件下のジメチルホルムアミドに可溶であった。また、この混合膜を320°Cで3時間熱処理した膜は、室温条件下のジメチルホルムアミド中に100時間の浸漬を行ったところ浸漬前後において膜形状ならびに破断応力に変化は見られなかったが、純水を全く透過することがなかつた。

#### 【0036】

【発明の効果】上記発明の実施の形態に説明されたように、耐溶剤性及び高い水透過性を維持しつつ膜表面の平均孔径及び開孔率を所定の範囲で自由に設定可能とすることことができ、優れた分画性能を有するポリアミドイミド分離膜が得られる。